

**Translation of Citation 4**

Japanese Patent Public Disclosure No. 24826/93

Japanese Patent Application No. 181157/91

Filed: July 22, 1991

Applicant: Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

Title of Invention:

Method of Producing Semiconductor Super-fine Particles  
and Composition

**Claims**

1. A method of producing semiconductor super-fine particles, characterized in that a raw material of the semiconductor super-fine particles of chalcogenide and a stabilizer for the particles to be produced are coexisted in a nonaqueous solvent and the temperature of reaction is controlled, thereby arbitrarily controlling the diameter distribution of the resultant semiconductor super-fine particles of chalcogenide.

2. The method according to claim 1, characterized in that a polymer containing a pyrrolidone radical is used as the stabilizer.

3. A polymeric composition containing dispersed semiconductor super-fine particles having a controlled diameter distribution, characterized in that the polymeric composition is produced by coexisting in a nonaqueous solvent a raw material of the semiconductor super-fine particles of chalcogenide and a stabilizer for the particles to be produced and controlling the temperature of reaction to remove the solvent from the disperse solution.

4. The polymeric composition according to claim 3, characterized in that a polymer containing a pyrrolidone radical is used as the stabilizer.

**Detailed Descriptions**

[0001]

The present invention relates to a method of producing super-fine particles of chalcogenide used in catalytic reactions, optical materials, etc. and a polymeric composition with the super-fine particles being dispersed therein.

[0012]

The super-fine particles of the present invention have an average diameter of 10-1000 Å, preferably 10-200 Å. The diameter may be either that of primary particles or that of secondary particles formed by aggregating the primary particles. In either case, in order to exhibit transparency to visible light, particles having a diameter of 1000 Å or more are not preferred in view of the scattering of light.

[0013]

The production of the super-fine particles of chalcogenide of the present invention is conducted by the reaction of a metal compound with a chalcogenization agent.

[0014]

More specifically, a solution containing the metal compound is kept at a temperature arbitrarily adjusted between the coagulation point and the boiling point of the solvent under the presence of a stabilizer, while agitating the solution according to demand. Then, the chalcogenization agent is added to the solution, whereby super-fine particles of metal chalcogenide having a controlled diameter distribution are formed in the solution.

Citation 4

(19)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-24826

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl.	特許庁	庁内発明番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 1/12		7202-4G		
C 0 1 B 19/04		A 7305-4G		
G 0 2 F 1/35	5 0 3	7246-2K		
// C 0 9 K 11/56	C P A	6917-4H		
H 0 1 L 33/00	A	8934-4M		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-181157

(22)出願日 平成3年(1991)7月22日

(71)出願人 000003125

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区暖が関三丁目2番5号

(72)発明者 高原 茂

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 成瀬 功

神奈川県横浜市栄区笠間町1180番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 林 豊治

神奈川県横浜市栄区笠間町1180番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体超微粒子の製造方法及び組成物

(57)【要約】

【構成】 カルコゲン化合物半導体超微粒子を非水溶媒中で、その安定剤化存在下において、反応温度を制御して製造する方法、ならびにそれによって製造されるカルコゲン化合物半導体超微粒子分散溶液より、溶媒を除去することにより得られる超微粒子/ポリマー組成物。

【効果】 カルコゲン化合物超微粒子の粒径分布が反応温度によって、任意に制御された半導体超微粒子およびその超微粒子/ポリマー組成物が得られる。

(2)

特開平5-24826

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒中に、カルコゲン化物半導体超微粒子原料と製造されるカルコゲン化物半導体超微粒子の安定化剤を共存させ、反応温度を制御することによって、製造されるカルコゲン化物半導体超微粒子の粒径の粒径分布を任意に制御する半導体超微粒子の製造方法。

【請求項2】 半導体超微粒子の安定化剤として、ヒロリドン基を有するポリマーを用いる請求項1記載の半導体超微粒子の製造方法。

【請求項3】 非水溶媒中に、カルコゲン化物半導体超微粒子原料と製造されるカルコゲン化物半導体超微粒子の安定化剤を共存させ、反応温度を制御することによって製造されるカルコゲン化物半導体超微粒子の分散溶液より、溶媒を除去することにより得られる粒径分布が制御された超微粒子が分散された分散ポリマー組成物。

【請求項4】 半導体超微粒子の安定化剤として、ヒロリドン基を有するポリマーを用いる請求項3記載の超微粒子分散ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、触媒反応や光学材料に用いられるカルコゲン化物超微粒子の製造方法及びその超微粒子が分散されたポリマー組成物に関する。さらに詳しくは、光波長カットフィルター、発光材料、あるいは光通信などに用いられる光電子デバイスとして、位相共役波発生や光双安定現象を利用する非線形光学材料などに用いられるカルコゲン化物超微粒子の製造方法及びその超微粒子が分散されたポリマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、溶液中での半導体超微粒子の製造方法としては、水溶液中での製造例が多く知られている。例えば、これまで開示されているカルコゲン化物超微粒子の合成例としては、製造される超微粒子の安定化剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを用い、過塩素酸カドミウムあるいは過塩素酸亜鉛水溶液に硫化水素を反応させることにより硫化カドミウムあるいは硫化亜鉛超微粒子を製造している例がある（ペリヒテ・ブンゼンゲゼルシャフト・フィジカリシェ・ヘミー（Ber. Bunsenges. Phys. Chem.）第88巻、969頁、（1984年）あるいは同誌 第88巻、649頁、（1984年））。

【0003】このようにして製造される超微粒子及び製造上の形態である超微粒子コロイド溶液においては、超微粒子を凝集させずに長期にわたって安定に存在させることは困難な技術であり、種々工夫がなされるところであった。

【0004】例えば、安定化剤を用いる例としては、超微粒子の安定化剤として、ポリビニルアルコールやエチレングリコールを用い、カドミウム塩や亜鉛塩水溶液とセレン化水素と反応させてセレン化カドミウムあるいはセレン化亜鉛超微粒子を合成する方法などが報告されて

2

いる（ジャーナル・オブ・ケミカル・フィジックス（Journal of Chemical Physics）第85巻、2237頁（1986年））。

【0005】一方、製造する場合の反応溶媒を工夫した例としては、種々のアルコールや、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどの非水溶媒中でのカルコゲン化物超微粒子の製造例が知られている。例えば、メタノールやプロパノール中での硫化カドミウムや硫化亜鉛の合成が報告されている（前記 ペリヒテ・ブンゼンゲゼルシャフト・フィジカリシェ・ヘミー第88巻、969頁、（1984年））。

【0006】この2つの方法を組み合わせた方法、即ち、反応溶媒として非水溶媒を用い、かつ、安定化剤を用いる製造方法および組成物を出願人らは先に提案している。この提案の中で、半導体超微粒子がポリマー安定化剤存在の有機溶媒中で製造され、引続き溶媒除去によって、分散に優れた安定なそれらの超微粒子/ポリマー複合組成物が得られることを開示している。

【0007】半導体超微粒子の製造方法として知られている水溶液中や非水溶媒中での製造方法では、例えば、メタノール中などの極低温では小さな粒子ができることが報告されているが、制御に用いる反応温度幅に対してその効果は大きくなく、実用的に粒径を制御し安定化できるものではなかった。また、熱アニールなどによって超微粒子分散状態が変化することが知られていたが、これを用いて積極的に粒径分布を制御できるとの認識はなかった。その理由としては、同様に反応温度の変化範囲に対して、粒径変化が小さいためであったものと推測される。

【0008】半導体超微粒子においては、従来の半導体にはない性質が出現することが期待されている。nmサイズの半導体超微粒子においては、通常の半導体、すなわち半導体バルク結晶に対して、粒径によって「閉じ込め」効果が出現するとされている。超微粒子における半導体結晶空間の制御によって、大きな光学的な非線形性や結晶界面反応の特異性が出現することが期待されている。したがって、これらの半導体超微粒子の粒径を制御することは光学的に大きな非線形性を得たり、反応性の制御の面から重要であり、半導体超微粒子の実用上の応用において大きな課題となっていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】粒径を任意に制御した安定化された半導体超微粒子の製造手段及びその超微粒子が分散されたポリマー組成物を得ることを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、粒子径をそろえたカルコゲン化物超微粒子およびそれらの超微粒子/ポリマー組成物を得るべく鋭意研究を行ったところ、超微粒子製造における反応温度によって、粒子径分

(3)

特開平5-24826

3

布が制御可能であることを見だし、本発明に至った。

【0011】以下、本発明の詳細について説明する。本発明においては、非水溶媒中で安定化剤存在下、反応温度を制御しながらカルコゲン化物超微粒子を製造する。このカルコゲン化物超微粒子製造のときの反応温度の制御によって、粒径分布を効率よく制御することができることを特徴とする。

【0012】本発明における超微粒子とは、10から1000 Å、好ましくは10から200 Åの平均粒子直径のものである。この直径は、一次粒子のそれであっても良いし、また一次粒子が凝集して形成する二次粒子の直径であっても構わないが、いずれにしても可視光線に対して透明性を発現させるには、1000 Å以上の直径を有する粒子は光の散乱の上から好ましくない。本発明におけるカルコゲン化物超微粒子の製造は、金属化合物とカルコゲン化剤を反応させることにより行う。

【0013】より詳しくは、金属化合物を含む溶液を、安定化剤の存在下、必要に応じて攪拌しながら、温度を溶媒の凝固点から溶媒の沸点までの任意に設定した温度に保ち、この溶液中にカルコゲン化剤を添加すると、溶液中に粒径分布の制御された金属カルコゲン化物超微粒子が生成する。

【0014】本発明における反応温度とは、カルコゲン化物超微粒子の生成ならびにその成長をおこす溶液温度をいう。

【0015】本発明における金属化合物としては、亜鉛、カドミウム、鉛、モリブデン、ビスマス、銅、水銀、インジウム、アンチモン、タングステン等のハロゲン化物、過塩素酸塩、硝酸塩、有機酸塩、アセチルアセトナートなどが用いられる。好ましくは、これらの金属の金属ハロゲン化物、硝酸塩類、過塩素酸塩類、酢酸塩類が用いられる。これらは結晶水を含むものであっても構わない。

【0016】カルコゲン化剤とは、カルコゲン元素を有し金属化合物と反応する化合物であればよく、好ましくは硫黄、セレン、テルル、碲などのカルコゲン化水素類、硫化ナトリウム、セレン化水素ナトリウムなどのカルコゲン化アルキル金属類、硫化ビス(トリメチルシリル)、セレン化ビス(トリメチルシリル)などのカルコゲン化シリル化合物、或はこれらの任意の比率の混合物をいう。

【0017】安定化剤としては、アミン化合物やチオールやチオフェノール類及びそれらのポリマー類、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどのポリアルコール類など、懸濁性溶媒の保護コロイドとして作用するものであればよい。より好ましくは、溶媒除去によって超微粒子/ポリマー組成物を直接形成できるポリマーがよく、特に好ましくは、ピロリドン基を有するポリマーが好ましい。

【0018】ピロリドン基を有するポリマーとは、側鎖

4

の全て、あるいは一部分にピロリドン基を含む高分子化合物であって、他の化合物との共重合体でもよい。好ましくは、ポリビニルピロリドン、N-ビニルピロリドン/スチレン共重合ポリマー、ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合ポリマー等の群から選ばれた1つ、或は複数個のポリマーである。平均分子量は問わないが、溶媒への溶解性、取り扱い易さを考えて500から500000が好ましい。

【0019】本発明に用いられる反応溶媒としては、例えばピロリドン基を有するポリマーなどの安定化剤と金属化合物を所望の成分比で溶解するものであればよい。このような有機溶媒としては、比較的極性の大きな溶媒、より具体的にはアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピルニトリルなどのニトリル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブチルアルコールなどのアルコール類、ジオキサンなどのエーテル類やジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシドなど、或はこれらの混合溶媒、またはこれらを含有する混合溶媒であってもよい。

【0020】反応溶液中には、溶媒の除去によって超微粒子/ポリマー組成物を得るために、他のポリマー成分をあらかじめ溶解させておいてもよい。安定化剤が、ピロリドン基を有するポリマーなどの高分子であれば、溶媒除去のみで超微粒子/ポリマー組成物を得ることもできる。また、このような方法によって得られた超微粒子/ポリマー組成物の固体状物を、相溶性ポリマーと共に有機溶媒に再溶解させることもできる。

【0021】ここでいう相溶性ポリマーとは、透明性のポリマーであると共に使用する有機溶媒に溶解し、かつ、安定化剤を相溶する高分子化合物をいう。好ましい具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリエーテルスルホン、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合ポリマー、スチレンとアクリロニトリルの共重合ポリマーなどが挙げられる。

【0022】本発明において、製造した金属カルコゲン化物超微粒子分散溶液から有機溶媒を減圧、風乾などにより除去する場合に、溶液中の粒子径を保持するためには、製造温度およびそれ以下の温度のもとで溶媒を除去する必要がある。製造温度よりも溶媒除去の温度が高い場合には、溶媒除去の過程で超微粒子の成長がみられ、特定温度で反応を制御して製造された初期の超微粒子よりも大きな粒径の超微粒子へ変化する。したがって、一般的には製造する特定温度よりも低い温度で溶媒を除去する方法が用いられる。

【0023】しかし、本発明においては、特定温度で制御して製造した超微粒子の溶液を、意図的に製造温度よりも高い温度で処理して、溶液中で製造した超微粒子の粒径より大きな任意の大きさの粒子を得ることも出来

(4)

特開平5-24826

5

る。また、溶媒除去する温度を製造温度よりも高い温度でおこなうことによって超微粒子の成長を行い、任意の粒径分布の超微粒子およびその超微粒子/ポリマー組成物を得ることもできる。

【0024】超微粒子/ポリマー組成物の形態は、通常の高分子膜について知られているように種々可能であり、例えばガラス基板上にキャストするキャスト法により容易に数十 $\mu$ mから数百 $\mu$ mのフィルムを形成することができる。また、スピンコート、ディップコート、ロールコートなどの薄膜形成方法によって超微粒子分散膜を製造することも可能である。

【0025】このような反応温度によって半導体超微粒子の粒径制御が可能である理由は、必ずしも全てが明らかになっているわけではないが、次のように推定している。典型的な例として、アセトニトリル溶液中、安定化剤であるポリビニルピロリドン存在下で硝酸カドミウムと硫化水素を20℃で反応させたときの反応開始後から40分後までの2分おきに観察したCdS製造過程を図1に示す。半導体超微粒子は、粒径が小さいと、その「閉じ込め」効果により光吸収末端は短波長にあり、その成長とともに長波長側に移動してくることから、製造される粒径分布を知ることができる。図1には、270nm付近に吸収ピークが形成され、この吸収ピークが減少し、333nm付近に吸収ピークが出現する過程が観察されている。したがって、粒径の小さなCdS超微粒子ができたのちに、その粒子が成長していく過程があることがわかる。温度を制御することによって、おそらく最終的な粒子の成長過程が制御されるものと考えられる。

【0026】したがって、本発明におけるカルコゲン化超微粒子製造上、反応温度による粒子径の制御上の大きな効果は、非水溶媒と安定化剤をともに用いた超微粒子製造法において出現してきたものと考えられる。

【0027】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を説明する。

実施例1

硝酸カドミウム4水和物 $1.2 \times 10^{-4}$ Mおよびポリビニルピロリドン（平均分子量 $M_w=40000$ ）8g/lのアセトニトリル溶液を調製し、これを枝付きの光学測定用石英セルに3mlとりセブタムで蓋をする。この石英セルを通常の可視-紫外光吸収測定装置の恒温セルホルダー中で、溶液温度をそれぞれ、50℃、20℃、0℃、-10℃、-20℃に設定して、光吸収を測定しながら0.6mlの硫化水素ガスをセブタムから導入し、硫化カドミウム合成を行った。反応開始後、50分後の光吸収スペクトルを図2に示す。それぞれの反応温度にしたがって、硫化カドミウム超微粒子の電子遷移に基づく吸収が異なった波長に出現するのが見られた。また、この反応溶液をとりだし、透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、50℃では平均粒子径80Å、20℃では平均粒子径60Åの超微粒子が観察された。このことから、実用的な反応温度によって硫化カド

6

ミウム超微粒子の粒子径が制御されていることがわかる。

【0028】実施例2

実施例1と同様に、硝酸カドミウム4水和物 $1.2 \times 10^{-4}$ Mおよびポリビニルピロリドン（平均分子量 $M_w=40000$ ）8g/lのアセトニトリル溶液を調製し、これを枝付きの光学測定用石英セルに3mlとりセブタムで蓋をする。この石英セルを通常の可視-紫外光吸収測定装置の恒温セルホルダー中で、溶液温度を-20℃に設定して、光吸収を測定しながら0.6mlの硫化水素ガスをセブタムから導入し、硫化カドミウム合成を行った。反応開始後、50分後の光吸収スペクトルを測定したのち、この溶液温度を20℃に昇温し、光吸収スペクトルを測定し、また-20℃に戻したときの吸収スペクトルをそれぞれ、図3に示す。昇温によって、硫化カドミウム超微粒子の電子遷移に基づく吸収が長波長へ移動し、硫化カドミウム超微粒子の粒径が成長していることがわかる。すなわち、温度制御によって超微粒子の成長を制御できることがわかる。

【0029】実施例3

硝酸カドミウム4水和物 $1.2 \times 10^{-4}$ Mおよびポリビニルピロリドン（平均分子量 $M_w=40000$ ）8g/lのアセトニトリル溶液を調製し、この溶液5mlをセブタムの付いた試験管中にいれ、恒温槽中で、溶液温度をそれぞれ、60℃、40℃、20℃、0℃にする。次に、この容器に硫化水素ガス1mlをセブタムを通して添加する。10分後、窒素置換によって残存硫化水素を追い出し、30分室温に放置した後に、紫外-可視吸収スペクトルを測定したところ、硫化カドミウム超微粒子の電子遷移に基づく吸収がそれぞれ、357nm、345nm、333nm、327nmにその吸収ピークがみられた。これを図4に示す。また、透過型電子顕微鏡観察により、60℃での製造では平均粒子径80Å、40℃での製造では70Åの超微粒子が観察された。

【0030】比較例1

実施例3の溶液から安定化剤であるポリビニルピロリドンを除いた以外は、実施例3と同様に反応をおこなった。結果を図5に示す。安定化剤が存在するときの、明かな硫化カドミウム超微粒子の電子遷移に基づく吸収が示す粒子径の変化は見られなかった。すなわち、安定化剤が存在するときに、反応温度による超微粒子の粒径制御効果が大きく出現することがわかる。

【0031】比較例2

実施例3の反応溶媒を水に変えたこと以外は、実施例3と同様に反応操作をおこない、反応温度を50℃、20℃、5℃としたときの結果を図6に示す。図6と図4の比較から、水を溶媒にした場合には顕著な粒径制御効果が実用上得られないことがわかる。

【0032】実施例4

実施例1の-10℃においての反応によって得られた硫化カドミウム超微粒子分散溶液を、温度を反応温度の-10

(5)

特開平5-24826

7  
℃に保ちながら、真空デシケーターに入れ、溶液を攪拌しながら2mmHgの減圧下で溶媒を除去したところ、うすい黄色の固体状物が得られた。この固体の紫外-可視吸収スペクトルは、実施例1のものと一致した。即ち、制御された超微粒子径のままポリマー組成物を生成していることがわかった。

【0033】

【発明の効果】本発明によって、カルコゲン化合物超微粒子及びカルコゲン化合物超微粒子/ポリマー組成物の超微粒子の粒径を実用上制御できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アセトニトリル中、ポリピロリドン存在下での硫化カドミウムの生成過程を観察した生成物の光吸収スペクトルである。横軸は観測波長(nm)を、縦軸は吸光度を表す。各曲線は2分ごとの生成物の生成過程を表し、矢印はその変化の方向を示す。

【図2】実施例1により得られた硫化カドミウム超微粒子の光吸収スペクトルである。横軸は観測波長(nm)を、縦軸は吸光度を表す。実線(長波長部)は50℃での反応結果、実線(短波長部)は20℃、点線は0℃、破線は-10℃、一点鎖線は-20℃での反応結果を表す。 \*

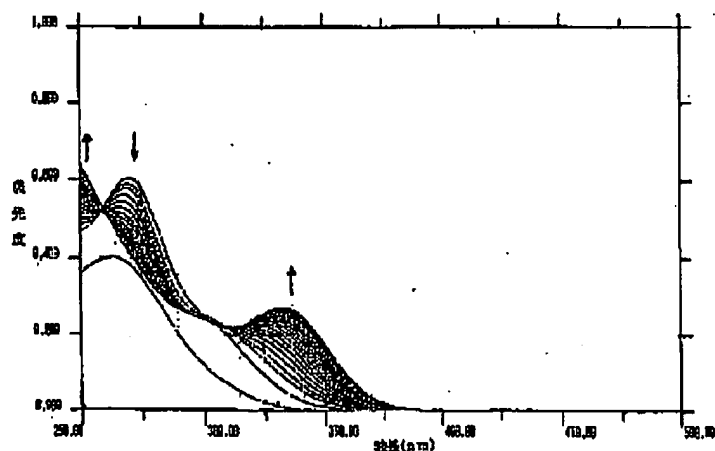
8  
\*【図3】実施例2により得られた硫化カドミウム超微粒子の光吸収スペクトルである。横軸は観測波長(nm)を、縦軸は吸光度を表す。実線は-20℃での反応結果を表す。点線はこれを20℃に昇温したときの吸収スペクトルを表し、破線は-20℃にもどしたときの吸収スペクトルを表す。

10  
【図4】実施例3により得られた硫化カドミウム超微粒子の光吸収スペクトルである。横軸は観測波長(nm)を、縦軸は吸光度を表す。破線は60℃での反応結果、点線は40℃、実線は20℃、一点鎖線は0℃での反応結果を表す。

【図5】比較例1により得られた硫化カドミウム超微粒子の光吸収スペクトルである。横軸は観測波長(nm)を、縦軸は吸光度を表す。破線は60℃での反応結果、点線は40℃、実線は20℃、一点鎖線は0℃での反応結果を表す。

【図6】比較例2により得られた硫化カドミウム超微粒子の光吸収スペクトルである。横軸は観測波長(nm)を、縦軸は吸光度を表す。実線は50℃での反応結果、一点鎖線は20℃、破線は5℃での反応結果を表す。

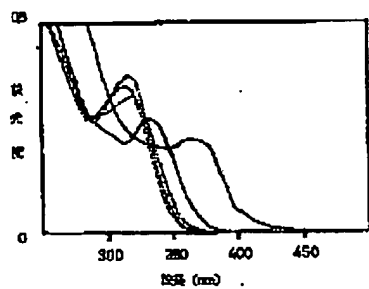
【図1】



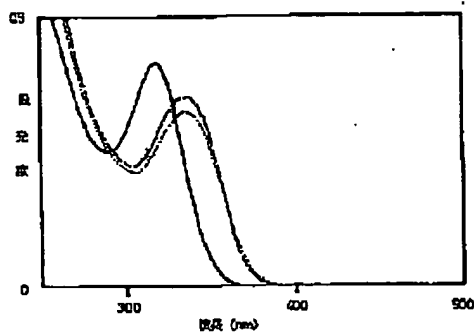
(6)

特開平5-24828

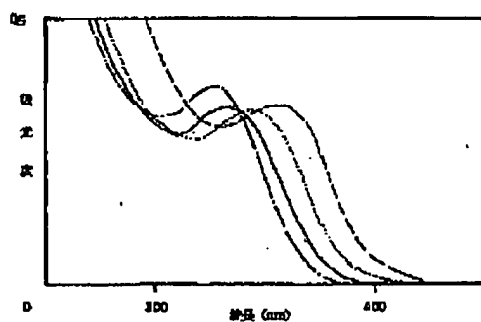
【図2】



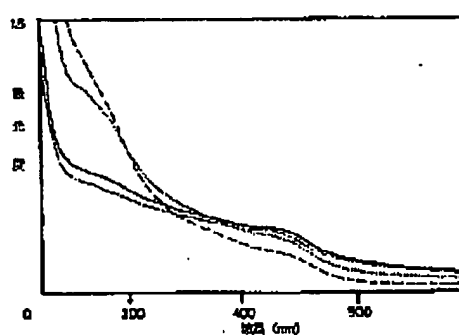
【図3】



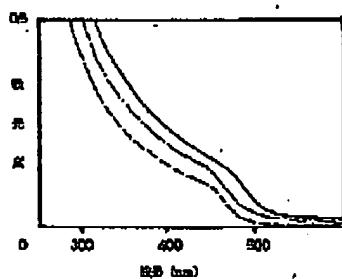
【図4】



【図5】



【図6】




---

フロントページの続き

(72)発明者 八尾 浩史  
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
 東圧化学株式会社内